

北米走行車体の鉄錆の組成と生成機構

藤田 栄*・梶山 浩志*・山下 正明*・西本 昭彦*

Corrosion Products of Steel on Vehicles Used in North America and Their Growth Mechanism

Sakae FUJITA, Hiroshi KAJIYAMA, Masaaki YAMASHITA and Akihiko NISHIMOTO

Synopsis : Quantitative analyses of crystalline compositions have been performed on the rusts which formed on the outer panel surface and in the crevice of the lapped portion on vehicles used in North America. X-ray diffraction using the internal standard technique was employed to analyze the rust composition quantitatively. Characteristic regions of the rust compositions were found in the α -FeOOH/(Fe₃O₄ + γ -FeOOH)/(β -FeOOH + amorphous rust) ternary diagram that we proposed in the present study. The rust from the crevice in the lapped portion contained more (γ -FeOOH + Fe₃O₄) than that from the outer steel panels. The composition of rusts which formed in the accelerated corrosion tests indicated that the high content of (Fe₃O₄ + γ -FeOOH) in the crevice rust of the lapped portion is caused by the high wetness. The rust on galvanized parts was mostly amorphous at the initial corrosion stage and then β -FeOOH in crystalline appeared characteristically. The composition of iron rust on galvanized parts moves towards the regions of steel parts at the following stage. A ternary diagram that we proposed in the present study is useful in correlating the results obtained in accelerated corrosion tests with those found on automobiles under service conditions.

Key words : rust ; vehicle ; X-ray ; α -FeOOH ; β -FeOOH ; γ -FeOOH ; Fe₃O₄ ; wet and dry ; corrosion test.

1. 緒言

北米、北欧では冬期間に高速道路に融雪塩を散布するために自動車は厳しい腐食環境にさらされる¹⁾。鋼板と鋼板とが重なり合う「鋼板合わせ部」における「穴あき腐食」と飛び石などにより塗膜損傷を受ける「外板外面」における「外観腐食」とが自動車車体防錆の重要な項目として取り上げられている。そのため、それぞれの部位における腐食環境と要求性能に応じて様々な防錆鋼板が使用されている²⁾。鋼板合わせ部と外観部のそれぞれの腐食を再現する腐食促進試験法が数多く提案³⁾されてきたが、腐食促進試験法の実車再現性が明確でないために、腐食促進試験法の適正化の検討が現在も行われている⁴⁾。

これに対して、錆組成が腐食環境を反映する⁵⁾ことに着目し、錆組成が腐食促進試験法と実際の腐食環境の整合性を検証する有力な指針となることが提案されてきた^{6)~9)}。しか

し、自動車車体の各部位における錆組成と腐食環境との関係については未だに明確ではない。そこで、筆者らは北米融雪塩散布地域を走行した自動車を回収して各部位に生成した鉄系腐食生成物の定量解析を行った結果、車体部位の錆組成の特徴について新たな知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 自動車車体の種類

Table 1 は本実験に用いた自動車を示す。回収地域は、デトロイトおよびその周辺である。車体の選定にあたっては、ディーラーでの2次防錆処理が実施されていないこと、また、無事故車であることを基本的な条件とした。車体A, B, Cは1980年製造である。その走行年数はいずれも11年である。一方、車体D, Eは、1986年製造で、走行年数は5年である。回収車体は排気量が1500cc~3000ccの乗用車である。いずれの車体も走行距離は、年間14000~18000milesである。車体に使用されていた主要防錆鋼板をTable 1に併せて示した。車体Aには、亜鉛めっき鋼板あるいは亜鉛合金めっき鋼板、ジクロメタル¹⁰⁾(ジクリッチ系プライマー塗装鋼板)などの防錆鋼板が適用されていない。車体BとCは、部位の大半が車体Aと同じく冷延鋼板からなるが、腐食環境の厳しいサイドシルなどに厚目付の亜鉛めっき鋼板が適用されており、冷延鋼板の使用は、フード、ドア内板、リアクォータ

Table 1. Vehicles used in the present study.

Vehicle	Manufactured model	The used period	panels	Displacement of Engine
A	1980	11 years	CRS	1500cc
B	1980	11 years	CRS+GI+ZCM	2800cc
C	1980	11 years	CRS+GI+ZCM	2500cc
D	1986	5 years	CRS+GI+ZCM	3000cc
E	1986	5 years	CRS+GI+ZCM	3000cc

CRS: Cold Rolled Steel Sheets GI: Galvanized Steel Sheets
ZCM: Zicrometal

平成7年7月14日受付 平成7年9月25日受理 (Received on July 14, 1995; Accepted on Sep. 25, 1995)

* NKK総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corp., 1 Kokan-cho Fukuyama 721)

一などである。

2・2 腐食生成物の採取方法

上記の自動車車体の外観部および鋼板合わせ部に生成した腐食生成物を採取した。外観部の腐食生成物の採取は、スキヤブ腐食を起こしたところで鉄錆が直径約3 cm以上にわたって露出した部分を対象とした。採取方法は、まずカッターナイフで表面の腐食生成物を採取し、続いてワイヤーブラシを用いて鋼表面に残存する腐食生成物を擦り取る方法で行った。一方、合わせ部内部およびヘム部内部は、内部を開放して合わせ部の両方の板から内部に生成した腐食生成物をすべて採取した。腐食生成物は採取後すぐにデシケーターの中に保管した。

2・3 腐食生成物の定量解析方法

腐食生成物中の結晶性の錆量はX線回折法による定量解析により行った。各成分の物質の定量分析では、採取した腐食生成物が微量であり各検体量にばらつきが多くなることが予想されることから、最小限の検体量(0.1g以上)で対応できる内部標準法¹¹⁾を用いた。X線回折の内部標準法は、既知の内部標準物質と検体とを一定の割合で混合して、この内部標準物質に対する各成分の強度比から含有率を求める方法である。定量解析の鉄系腐食生成物は、定性解析で検出された α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 の4種を対象とした。検量線作成では、 α -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 は市販の純度99%以上の試薬、 β -FeOOHは蒸留水に $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、30g/lを溶解し、これに尿素10g/lを添加し、5時間沸騰し、徐冷後に沈殿物を濾過、真空乾燥して調製したものの¹²⁾を用いた。内部標準物質としては鉄系腐食生成物とX線パターンが重ならず、また化学的に安定な CaF_2 を適用した。また、定量解析では、腐食生成物と CaF_2 とを5対1に混合した。結晶性の腐食生成物の成分比の総和を全量(100%)から差し引いた値をX線的に非晶質な腐食生成物の成分

量とした。

2・4 腐食促進試験法

鉄錆の生成過程を考察するために、塩水噴霧試験(JIS Z-2371)および乾湿繰り返しを含む複合腐食促進試験(JASO M 609-91)に平板試験片を供し、そこで生成する鉄錆の定量解析を行った。複合腐食試験の条件は、塩水噴霧(35°C, 2 hrs)–乾燥(60°C, 2 hrs)–湿潤(50°C, 2 hrs)である。試験材は、冷延鋼板と電気亜鉛めっき鋼板(めっき付着量: 20g/m²)である。試験面積は60mm×130mmである。鉄錆の採取は、自動車車体の外観錆の採取方法と同様の方法で行った。

3. 結果

3・1 回収車の冷延鋼板に生成した錆組成

Fig. 1は、車体Aのドアヘム部内部およびサイドシル外板外面から採取した腐食生成物のX線回折パターンである。これらの腐食生成物の回折強度は回収部位により異なるが、その組成は α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOHの鉄系オキシ水酸化鉄および Fe_3O_4 からなり、他の結晶性の腐食生成物は検出されていないことが分かる。他の車体、部位においても同様に上述の鉄系腐食生成物以外の結晶性物質は検出されなかった。Table 2に、車体A、B、C(11年走行車)および車体D、E(5年走行車)で冷延鋼板の車体部位における鉄錆の定量解析結果を示す。車体A、B、C(11年走行車)でみると、鉄錆の26%~71%は非晶質であった。これに次いで、 α -FeOOH(20%~52%)、 Fe_3O_4 (3%~39%)、 γ -FeOOH(2%~17%)が生成していた。これに対して、 β -FeOOHは最大でも4%しか検出されなかった。部位別にみると鋼板合わせ部やヘム部から採取した鉄錆には Fe_3O_4 が12%~39%生成しているのに対して、外観部には3%~11

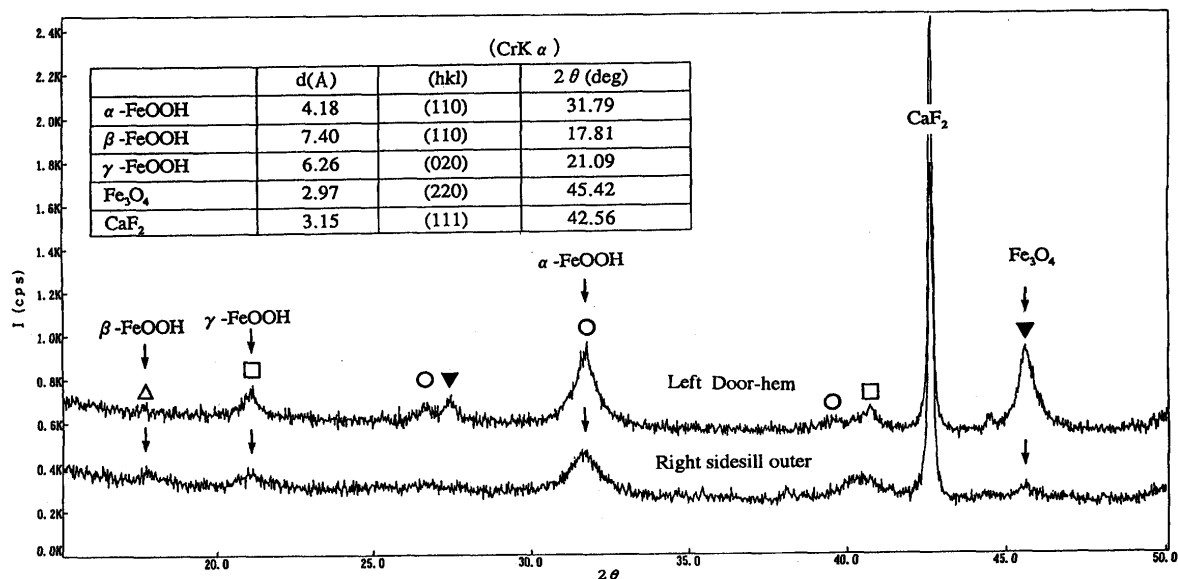


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the rusts which formed in the door hem and outside panel of side sill on vehicle A.

Table 2. Analytical results of the rust composition on the parts of steel sheets without galvanized Vehicles: A, B, C, D and E.

Vehicle	panels	Rust composition (wt%)				
		α -FeOOH	β -FeOOH	γ -FeOOH	Fe ₃ O ₄	Amorphous
A	Hood (hem)	28	1	10	18	43
	Left door(hem)	30	1	4	29	36
	Floor (lapped portion)	31	4	6	17	42
	Left reaquater(lapped portion)	26	0	9	19	46
	Left sill(outside of outer)	26	4	5	5	60
	Right sill(outside of outer)	28	4	4	3	60
B	Floor(outside of outer)	52	3	5	7	33
	Hood (hem)	30	0	17	22	31
	Left door(hem)	24	0	7	15	54
	Right door(hem)	33	0	7	20	40
	Left reaquater(outside of outer)	20	0	5	4	71
	Floor(outside of outer)	50	1	2	8	39
C	Hood (hem)	22	1	8	12	57
	Right door(hem)	20	0	3	24	53
	Left door(hem)	27	0	4	39	30
	Left reaquater(outside of outer)	27	3	2	8	60
	Floor(outside of outer)	52	3	8	11	26
D	Left door(hem)	18	2	2	10	68
	Right door(hem)	22	0	5	19	54
E	Left door(hem)	26	0	2	22	50
	Right door(hem)	20	0	2	19	59

Table 3. Analytical results of the rust composition on the galvanized parts of steel sheets of vehicles B, C and D.

Vehicle	panels	Rust composition (wt%)				
		α -FeOOH	β -FeOOH	γ -FeOOH	Fe ₃ O ₄	Amorphous
B	Right sill (lapped portion)	22	7	1	13	57
	Left sill (lapped portion)	19	1	0	37	43
	Right sill(outside outer panel)	17	13	0	0	70
	Left sill (outside outer panel)	5	11	0	0	84
C	Right sill (lapped portion)	10	10	0	0	80
	Right sill(outside outer panel)	10	13	0	0	77
	Left sill (outside outer panel)	18	9	2	0	71
D	Food hem	25	0	0	29	46

Table 4. Analytical results of the rust composition outside the flat panels exposed to SST and CCT.

Corr. test	Steel Sheet	Rust composition (wt%)				
		α -FeOOH	β -FeOOH	γ -FeOOH	Fe ₃ O ₄	Amorphous
SST	CRS	35	0	7	36	22
	EG20	21	0	6	23	50
CCT	CRS	40	2	1	12	45
	EG20	28	1	1	19	51

CRS: Cold Rolled Steel Sheet
EG20: Electrolyzed Steel Sheet (20g/m²)

%と鋼板合わせ部の約4分の1程度しか生成していない。一方、車体D, E(5年走行車)は防錆鋼板の使用比率が高くなっていること、また、走行年数が5年と短期間であることから腐食が軽微であったため、腐食生成物採取の部位は限られた。冷延鋼板が使用され、分析可能な程度の錆量が採取できた部位はドアヘム部内部であった。なお、この部位は内板が冷延鋼板で外板内面にジクロロメタルが使用されている。その各錆組成は、10年走行車、車体A, B, Cの合わせ部内部に生成した錆組成の範囲内であった。

3・2 回収車の亜鉛めっき鋼板に生成した錆組成

Table 3は、自動車車体Aと同じく11年間走行した車体B, C, および5年走行した車体Dの亜鉛めっき鋼板を使用した部位に発生した鉄錆の組成解析結果である。なお、車体Eでは、亜鉛めっき鋼板が使用されていた部位での腐食は軽微

であり、錆の採取が出来なかった。亜鉛めっき鋼板が使用されている部位に生成した鉄錆の組成は、43%~84%が非晶質であった。 β -FeOOHは亜鉛めっき鋼板上に生成した錆には最大13%まで生成していた。これは冷延鋼板上に生成していた β -FeOOHの約3倍に相当する。

3・3 腐食促進試験法における錆組成

Table 4は、塩水噴霧試験および複合腐食試験に供した冷延鋼板および亜鉛めっき鋼板に生成した鉄錆組成の解析結果である。塩水噴霧試験で生成した鉄錆は複合腐食試験にくらべて γ -FeOOHとFe₃O₄の割合が高い。

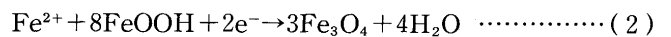
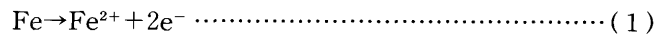
4. 考察

4・1 車体部位の影響と鉄錆の分類

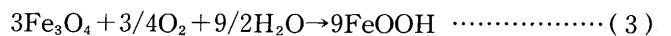
大気中における鉄鋼の錆組成とそれぞれの役割についての代表的な文献^{5)13)~23)}について整理し、錆の生成過程から車体に生成した錆組成の特徴を考察する。

鉄鋼の大気腐食は、鉄錆の酸化還元反応を伴う触媒作用により大気腐食が進行することを提案したEvansモデル¹³⁾に端を発して、その後数多くの各鉄錆の特性について研究が行われてきた^{5)14)~23)}。Evansモデルは以下の3式の反応式で表される⁵⁾。

[湿潤過程~鉄のアノード溶解および錆の還元反応]



[乾燥過程~錆の空気酸化反応]



自然環境中で生成する鉄錆は、主に α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, Fe₃O₄および非晶質錆であると報告^{5)14)~16)}されている。それらの鉄錆の酸化還元反応での機構について次のようにまとめられる。

オキシ水酸化鉄についてみると、まず、結晶性錆 α -FeOOHは、長期間大気中に曝した鉄鋼の錆に多く生成しており⁵⁾、熱力学的に γ -FeOOHにくらべて安定なオキシ水酸化物である¹⁸⁾¹⁹⁾。また、 α -FeOOHは還元されにくい物質であることから²⁰⁾、(2)式に示したような還元反応の酸化剤として作用しない。 β -FeOOHは、海岸地帯などの塩化物を含む環境において生成する傾向がある⁵⁾²¹⁾。また、長期間放置した腐食生成物では塩化物を含む環境であっても β -FeOOHは検出されないとの報告もある²¹⁾。さらに、 β -FeOOHはFe₃O₄に還元されやすい物質であり、温度の高いところでその傾向が強いとされている⁸⁾。 γ -FeOOHは、自然環境中において生成しやすい腐食生成物であり¹⁵⁾¹⁶⁾、長期間経過した鉄鋼の腐食生成物にも安定して多く存在している¹⁷⁾。また、 γ -FeOOHは電気化学的にFe₃O₄に還元されやすい物質である²⁰⁾²²⁾。Fe₃O₄は、塩化物の存在する環境で生成しやすい傾向にあり⁵⁾、

上述したように β -FeOOHや γ -FeOOHのオキシ水酸化物から容易に還元される物質である。非晶質錆は、本実験では結晶錆の残分として算出されているが、耐候性鋼の腐食抑制層として寄与しているとする説が提案²³⁾されて以来、その後も非晶質層の特徴である偏光顕微鏡における偏光層が数多く確認されて、錆の安定化理論の支配因子として取り扱われてきた。しかし、非晶質錆の組成解析については未だに確定されていない。

上述の各種鉄錆の酸化還元の特徴と北米車体での鉄錆組成の結果から、筆者らは北米車体で検出された鉄錆を鉄の酸化還元反応を考慮した3元系 (I: 「 α -FeOOH」、II: 「 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \gamma$ -FeOOH」、III: 「非晶質錆+ β -FeOOH」) に分類することを考案し、それに基づき車体の錆生成過程の検討を試みた。すなわち、北米車体で検出された錆の中で、 α -FeOOHは大気環境中で熱力学的にもまた電気化学的にも安定な最終オキシ水酸化物として取り扱うことができるのでこれを他の鉄錆と分割した。これに対して、 γ -FeOOHは湿潤過程の段階で(2)式で Fe_3O_4 に還元されることから、 γ -FeOOHと Fe_3O_4 を同一の錆グループとして分類した。これらの鉄錆と比較して、 β -FeOOHは、 α -FeOOHや Fe_3O_4 に変化しやすい物質であるが、この成分量が北米走行車体の解析結果では極めて微量であることから、非晶質錆と合わせてその他の錆として分類した。

Fig. 2は11年間走行車—車体AおよびB, C (11年走行車)の各部位に生成した鉄錆の定量解析結果を上述の鉄の酸化還元反応を考慮した3元状態図にプロットした結果を示す。これら錆採取を行った部位では、垂鉛めっき系の防錆鋼板は使用されていない。Fig. 2から、11年間走行した自動車車体Aおよび自動車車体Bでは腐食生成物の組成は鋼板の「鋼板合わせ部」と「外観部」とでそれぞれ特徴的な領域が認められる。鋼板合わせ部は3元状態図の中央部に位置し、一方、外観部では γ -FeOOH、 Fe_3O_4 が少ない領域に位置している。また、5年間走行車の車体DおよびEでは、ドアヘム部から錆採取した錆組成はFig. 2の3元状態図の鋼板合わせ部の領域内に位置していた。すなわち、これは、「鋼板合わせ部」の錆組成は、少なくとも走行5年以内にFig. 2に示した領域に到達することを示している。

次に、Fig. 3に車体B, C, Dで垂鉛めっき鋼板が使用されていた部位の鉄錆組成をFig. 2と同様の3元状態図にプロットした結果を示す。「外観部」の錆組成は「非晶質+ β -FeOOH」から、「 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \gamma$ -FeOOH」=0、すなわち3元状態図の右側斜線上に位置し、「鋼板合わせ部」の錆組成は外観部が位置している上記右側の斜線上の領域から、さらに「 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \gamma$ -FeOOH」が増大した領域に分布していることが分かる。いずれの部位も3元状態図の右側斜線上では、結晶錆の中で β -FeOOHが特徴的(最大13%)に生じている。垂鉛めっき鋼板での錆組成の移行過程ならびに β -FeOOHの特徴的な生成について次節で考察する。

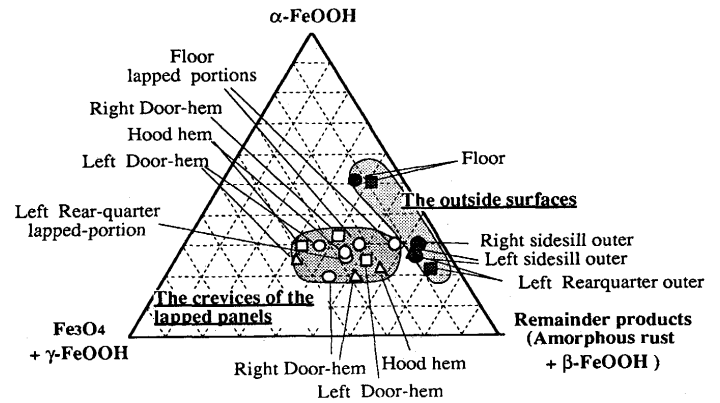


Fig. 2. Ternary diagram for the rust composition on the parts of steel panels without galvanized steel sheet on vehicle A, B and C.

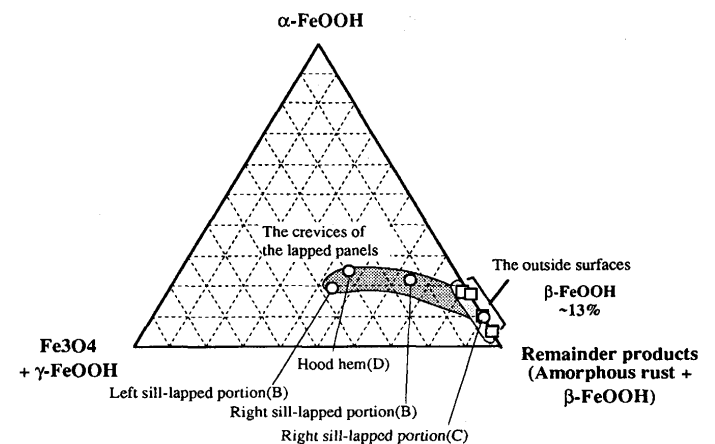


Fig. 3. Ternary diagram for the rust at the portion where galvanized steel sheets were applied on vehicles: B, C and D.

4・2 錆の生成過程

鉄錆の組成が腐食環境に影響されることに着目して腐食促進試験法により鉄錆の生成機構を解析する試みや自動車車体に生成した鉄錆の組成を解析する試みが行われてきた^{6)~9)}。これらの報告では、融雪塩散布地域と高温多湿地域との特徴的な違いとして、融雪塩散布地域を走行した自動車車体に β -FeOOHが走行2年車で3%~16%、走行3年車で3%~25%と特徴的に生成していることが取り上げられている。しかし、筆者らは走行5年から11年の車体に生成した錆組成を解析した結果では、Table 2に示したように冷延鋼板に生成した β -FeOOHは0%~4%と微量であり、これまでの報告と異なった結果となっている。そこで、垂鉛めっき鋼板も含めた錆の生成過程について、上述で考案した3元状態図に基づいて考察する。

Fig. 4は、腐食促進試験における錆組成の定量解析結果 (Table 4)を上述の3元状態図にプロットしたものである。Fig. 4から、塩水噴霧試験では、15日間経過すると冷延鋼板に生成した錆組成がほぼ一定の錆組成に収束していることが分かる。また、垂鉛めっき鋼板に生成した鉄錆は15日、

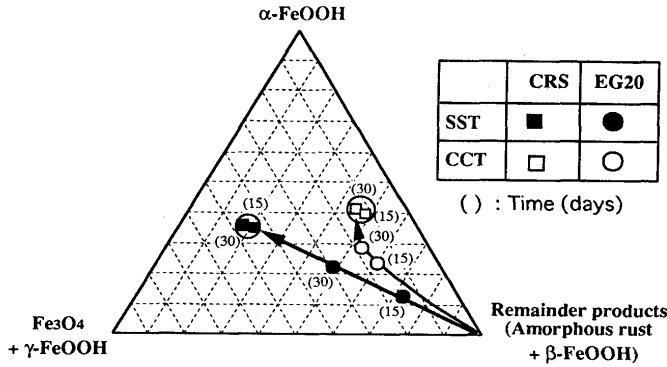


Fig. 4. Ternary diagram for the rust composition outside the flat panel the accelerated corrosion tests.

30日と試験期間が経過するにしたがって、冷延鋼板の最終的な組成に移行している。この3元状態図から、錆の進行は、亜鉛めっき鋼板の場合、非晶質の錆から発生して次第に冷延鋼板の錆組成に移行していくものと推定される。また、複合腐食促進試験においても塩水噴霧試験と同様に亜鉛めっき鋼板の鉄錆は非晶質錆から発生して冷延鋼板の組成にいたる中間組成であることが分かる。

塩水噴霧試験と複合腐食試験は、共に5%塩化ナトリウム水溶液(35°C)を基本としているが、複合腐食促進試験は試験時間の50%が乾燥過程であり塩水噴霧試験にくらべて乾燥率が高い。このことから、乾燥率が高くなると「Fe₃O₄+γ-FeOOH」の組成比が減少し、α-FeOOHと非晶質が増大する傾向があるものと推定される。これらの腐食促進試験での錆組成の変化は、Fig. 2における走行車の「鋼板合わせ部」と「外観部」の錆組成の違いが環境の乾燥率の違いに起因していることを示唆している。すなわち、3元状態図で乾燥率の高い「外観部」が「Fe₃O₄+γ-FeOOH」の組成比が小さいところに局在化し、比較的乾燥率が低い「鋼板合わせ部」が中央に局在化した。「鋼板合わせ部」の内部は乾湿繰り返しにより外部から進入してきた塩化物が濃縮しやすく臨界蒸気圧が下がることや、錆の生成により隙間内部への毛細管現象も増大するために、湿潤環境が維持されると推定される。また、「鋼板合わせ部」の内部は乾燥過程に入ってもしばらく濡れ状態を維持することは、鋼板合わせ部モデルによるガルバニック電流の測定²⁴⁾やACインピーダンスの測定²⁵⁾、実車で結露モニターによるドア内部の結露測定により明らかにされている²⁶⁾。

一方、Table 3に示したように車体の亜鉛めっき鋼板に生成した錆は、冷延鋼板に生成した錆(Table 2)とくらべてβ-FeOOHが多く生成している。β-FeOOHはもともと中間物質であり、α-FeOOHあるいはFe₃O₄に変化していきやすい錆である⁸⁾こと、また、Fig. 3およびFig. 4の3元状態図における錆の変化過程から、車体の亜鉛めっき鋼板適用部位に生成したβ-FeOOHは冷延鋼板における「外観部」と「鋼板合わせ部」の錆組成にいたる中間的生成物である可能性

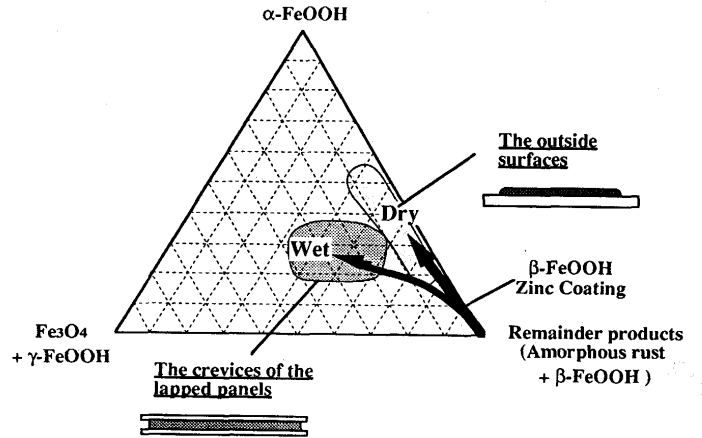


Fig. 5. Change in the rust composition on vehicles used in North America, based on the ternary diagram we proposed in the present paper.

が高い。すなわち、亜鉛めっき鋼板では下地鋼が腐食した段階で初期に非晶質錆とβ-FeOOHが優先的に生成し、Fe₃O₄やγ-FeOOH生成が抑制され、その後、中間物質であるβ-FeOOHはα-FeOOHあるいはFe₃O₄に変化し、最終的にそれぞれの部位に対応した鉄錆の各領域に移行していくものと推定される。

4.3 腐食促進試験法と走行車との相関性

走行車の外観部の錆採取は、錆が広く露出した部分を対象とした。したがって、腐食促進試験法の平板とほぼ同じ形状部である。外観部の腐食促進試験法としての相関について考察すると、Fig. 4に示したように塩水噴霧試験で生成した腐食生成物は、北米走行自動車車体の冷延鋼板から採取した腐食生成物の領域(Fig. 2)に属していないことが判明した。塩水噴霧試験が実車を再現していないことはすでに現象的にも明らかになっていること²⁷⁾であるが、腐食生成物の組成からも確認できることが分かる。一方、JASO推奨試験法は、外観錆の組成が3元状態図の外観部の領域近傍にあり、錆組成の観点から比較的良好的な相関が得られているものと推定される。合わせ部の腐食促進試験法についても、同様の方法で相関の検討が可能であると期待される。

Fig. 5は、北米車体で検出された鉄錆の生成過程について鉄の酸化還元反応を考慮した3元状態図にまとめたものである。融雪塩散布地域を走行した車体では、鉄錆は、初期に「非晶質+β-FeOOH」から生成し、それに引き続いて「鋼板合わせ部」と「外観部」に特徴的な錆の領域にそれぞれ移行していく。それぞれの最終領域では、β-FeOOHは他の鉄錆に変化し消失する。11年走行車の亜鉛めっき鋼板にβ-FeOOHが特徴的に生成するが、これは上述の錆の移行の中間過程であると考えられる。

5. 結言

北米融雪塩地域を5年から11年間走行した自動車車体の

各部位における腐食生成物を解析した結果、以下のことが分かった。

(1) X線回折による内部標準法は、実車の鉄錆の定量解析法として有効であった。

(2) 車体から採取した鉄錆は、 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 、非晶質錆からなっていた。

(3) 鉄の酸化還元反応を考慮した3元系 (I: 「 α -FeOOH」、II: 「 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \gamma$ -FeOOH」、III: 「非晶質錆 + β -FeOOH」) に錆組成を分類することを考案した。この3元系の状態図に車体から採取した錆組成をプロットすると、自動車車体の「鋼板合わせ部」と「外観部」とで特徴的な領域が認められることを初めて見いだした。「鋼板合わせ部」は3元状態図の中央部に位置し、一方、「外観部」は γ -FeOOH、 Fe_3O_4 が少ない領域に位置していた。

(4) 亜鉛めっき鋼板に生成した鉄錆の組成を解析した結果、初期の段階では鉄錆の非晶質錆が多く、結晶性の錆では β -FeOOHが優先的に生成していた。

(5) 腐食促進試験により生成した錆組成から、「鋼板合わせ部」は湿潤率の高い環境、「外観部」は乾燥率の高い環境を反映していることが明らかになった。さらに、亜鉛めっき鋼板に特徴的に生成していた非晶質錆と β -FeOOHは、最終的に、冷延鋼板の「鋼板合わせ部」と「外観部」における鉄錆の組成領域にそれぞれ移行していくものと推定された。

(6) 塩水噴霧試験で生成した錆組成は北米走行車体の錆組成と異なっていた。一方、複合腐食促進試験 (JASO M 609-91) で平板外観部に生成した錆組成は、上述の3元状態図の「外観部」の領域に比較的よく一致した。これらの結果から、3元状態図は腐食促進試験法の環境再現性を検証する有力な指針となることが確認された。

文 献

- 1) W.Menzer : IDDRG, W.Germany, (1986), p.1
- 2) N.Sato : Galvatech'89, (1989), p.214
- 3) 北山 実 : 第106回西山記念技術講座, (日本鉄鋼協会編), 東京, (1985), p.121
- 4) L.A.Roudabush, H.E.Townsend and D.C.McCune : SAE Int. Proc. of the 6th Automotive Corrosion and Prevention Conference, Dearborn, (1993), Paper no.932334
- 5) 三沢俊平 : 防食技術, **32** (1983), p.657
- 6) 柴田直紀, 川合幹夫, 国見 均 : 鉄と鋼, **73** (1987), p.S421
- 7) 柴田直紀, 国見 均 : 鉄と鋼, (1987), p.S1156
- 8) N.Shibata and H.Kunimi : Transactions ISIJ, **28** (1988), p.578
- 9) 平山竜太 : 材料とプロセス, **4** (1991), p.658
- 10) H.Krause-Heringer : Sheet Metal Industries, **56** (1979), p.898
- 11) 平林 真, 岩崎 博共訳 : X線結晶学の基礎, (1973), p.529 [丸善]
- 12) E.R.Nightingale, Jr. and R.F.Benk : Anal. Chem., **32** (1960), p.566
- 13) U.R.Evans : Corr.Sci., **9** (1969), p.813
- 14) 三沢俊平 : 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, **30** (1991) 165, part 6, p.1
- 15) A.K.Singh, T.Ericsson and Haggstrom : Corr.Sci., **25** (1985), p.931
- 16) J.Kassim, T.Baird and J.R.Fryer : Corr.Sci., **22** (1982), p.147
- 17) T.Misawa, M.Yamashita, H.Miyuki and H.Nagano : Proceedings of 12th Int. Corr. Cong, Houston, (1993), p.612
- 18) U.Schwertmann and R.M.Cornell : Iron Oxides in the Laboratory, (1991), p.10 [Weiheim, New York, Basel and Cambridge]
- 19) T.Misawa : Corr.Sci., **13** (1973), p.659
- 20) J.T.Keiser, C.W.Brown and R.H.Heidersbach : J.Electrochem. Soc., **129** (1982), p.2686
- 21) Y.Maeda, Y.Matsuo, S.Sugihara, N.Momoshima and Y.Yakashima : Corr. Sci., **33** (1992), p.1557
- 22) M.Stratmann, K.Bohnekamp and H.J.Engell : Corr.Sci., **23** (1983), p.969
- 23) 岡田秀弥, 細井祐三, 湯川憲一, 内藤浩光 : 鉄と鋼, **55** (1969), p.355
- 24) 平山竜太, 角 雅之, 国見 均, 平 武敏, 鷺山 勝, 上杉康治, 若野 茂 : 第36回腐食防食討論会講演集, (1989), B-303
- 25) S.Fujita and K.Masamura : Proc. of 12th Int. Corr. Cong., Houston, (1993) p.3200
- 26) 伊藤陽一, 林 公隆, 加藤忠一, 三吉康彦 : 材料とプロセス, **2** (1989), p.1690
- 27) E.T.Nowak, L.L.Franks and G.W.Froman : SAE International Congress & Exposition, Technical Series, Detroit, (1982), paper No. 820427